ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

CETYLALKOHOLS

UND ÜBER

NITROPALMITINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VORGELEGT VON

FRIEDRICH v. DREDEN

AUS ELBERFELD.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1885.

Seinem lieben Stiefvater

Otto Laue

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0088

Über die Darstellungsmethoden von Nitrofettsäuren sind in der Literatur eine Menge Angaben zu finden, und zwar sind es hauptsächlich drei Wege, die von den verschiedenen Forschern eingeschlagen wurden, um zu diesen Verbindungen zu gelangen.

Der erste war der directe: Einwirkung von Salpetersäure auf die Fettsäuren. Wir finden Angaben darüber von Wirz [1]), der durch Einwirkung von 3 Teilen Salpetersäurehydrat auf Cocosnussöl ein Gemenge von Nitrocaprinsäure und Nitrocaprylsäure erhalten haben will. Dessaignes[2]) erhielt durch längeres Erhitzen von Iso-Valeriansäure mit Salpetersäure eine kristallinische Substanz, die er für Nitro-Valeriansäure oder Nitroangelicasäure hält.

Durch Behandeln von Campher mit Salpetersäure erhielt Kullhem [3]) eine Dinitrocapronsäure, und aus dieser Kachler [4]) durch Reduction mit Quecksilberamalgam die Mononitrocapronsäure. In Betreff höherer Fettsäuren existieren Angaben über die Bildung von Nitroarachinsäure, welche Tassinari [5]) durch Behandeln eines Gemisches von Arachinsäure und Salpeter mit concentrierter Schwefelsäure in der Kälte; dann über Nitrostearinsäure, die Champion-Pellet [6]) durch Behandeln von 1 Teil Salpetersäure mit 2 Teilen Schwefelsäure in der Kälte darstellte.

---

[1]) Ann. 104, 289.
[2]) Ann. 79, 374.
[3]) Ann. 63, 231.
[4]) Ann. 191, 144.
[5]) B. B. 11, 2031.
[6]) Bl. 24, 449.

Andere Forscher, Lewkowitsch [1]), Erlenmeyer [2]), welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigten, erklären, dass bei dieser directen Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren die Einwirkung der Salpetersäure weiter gehe und zweibasische Säuren enständen: Es fehlt also eine sichere Definition aller derartiger Nitrokörper.

Der zweite eingeschlagene Weg war der, Ketone mit Salpetersäure zu behandeln und die, durch deren Spaltung entstehenden Fettsäuren direct zu nitrieren. Chancel [3]) erhielt so durch Erhitzen von Butyron mit concentrierter Salpetersäure ein Öl, welches er für Nitropropionsäure hielt; Kuntz [4]) bestätigte diese Bildungsweise: Brazier und Gossleth [5]) erhielten aus Capron beim Behandeln mit concentrierter Salpetersäure die Nitrovalerianäure.

Schmidt [6]) bestätigt diese Bildungsweisen und fügt noch zu, dass er aus Valeron die Nitrobuttersäure erhalten habe.

Allein auch für diese Darstellungsmethoden blieben Berichtigungen nicht aus: So erklärt namentlich Chancel [7]) selbst die von ihm durch Behandeln von Butyron mit Salpetersäure erhaltene Nitropropionsäure für Dinitropropan.

---

[1]) Ann. 128, 159.
[2]) Ann. 180, 210.
[3]) Ann. 64, 331.
[4]) Ann. 161, 208.
[5]) Ann. 75, 262.
[6]) B. B. 5, 602.
[7]) Compt. rend. 86, 1405.

Der dritte eingeschlagene Weg endlich ist der, nach dem man allgemein Nitroverbindungen der Fettreihe darstellt: der Weg, den V. Meyer entdeckte, nämlich Nitrogruppen in organische Fettkörper einzuführen durch Einwirkung von Silbernitrit auf Halogenalkyle; für die Bildung von Nitrofettsäuren also durch Einwirkung von Silbernitrit auf halogensubstituierte Fettsäuren. Versuche in dieser Hinsicht sind nur wenige unternommen, jedoch waren diese erfolgreich.

So erhielt Lewkowitsch [1]) durch Einwirkung von Silbernitrit auf β-Jod-propionsäure, die freie β-Nitropropionsäure und durch Reduction derselben das β-Alanin.

Da die Reaktionsbedingungen der Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren noch lange nicht alle studiert sind, und die Wahrscheinlichkeit der Entstehung der Nitrofettsäuren auf diesem Weg, wenn es gelingt, die Nitrierung richtig zu leiten, auf der Hand liegt, so ergriff ich gerne auf Veranlassung des Herrn Prof. Ad. Claus die Gelegenheit, mit der Palmitinsäure Untersuchungen in dieser Hinsicht anzustellen.

Gleichzeitig wurden Untersuchungen mit dem, der Palmitinsäure entsprechenden Alkohol, dem Cetylalkohol angestellt. Dieselben erstreckten sich auf das Verhalten desselben gegen Oxydationsmittel zur Beantwortung der Frage, ob bei direkter Oxydation der Cetylaldehyd zu erhalten sei, ferner auf das Verhalten des Alkohols gegen kristallisierte Schwefelsäure, gegen Chlor und gegen Nitrierungsmittel.

---

[1]) Ann. 128, 169.

Einwirkung von Chromsäure auf Cetylalkohol in Eisessiglösung.

Den Oxydationsversuchen, welche Fridau [1]) und Dollfus [2]) anstellten, um vom Cetylalkohol zum Cetylaldehyd zu gelangen, lag bei beiden Forschern dasselbe Oxydationsmittel, Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, zu Grunde. Fridau giebt als Schmelzpunkt für seinen erhaltenen Aldehyd 52° C. und strahliges Erstarren bei 50° C. an. Dollfus findet für seinen Aldehyd einen, um mehrere Grade niedereren Schmelzpunkt nämlich 45° C. Da die characteristischen Eigenschaften der Aldehyde: mit Ammoniak, Wasser, sauren schwefligsauren Alkalien, Blausäure etc. kristallisierende Verbindungen zu geben, von den beiden Forschern ihren Aldehyden abgesprochen werden, so lag es nahe, anzunehmen, dass die als Aldehyde beschriebenen Produkte lediglich nur unveränderter Cetylalkohol oder auch ein Gemisch von Cetylalkohol und Palmitinsäure gewesen sein möchten.

Crafft [3]) erwähnt in seiner Abhandlung über Aldehyde höherer Fettsäuren auch die Darstellung des Cetyl- oder Palmitinaldehyds durch Destillation von palmitinsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk, und bemerkt, dass analoge Darstellungsweisen die einzigen erfolgreichen für Aldehyde höherer Fettsäuren seien, dass die von Fridau und Dollfus erhaltenen Produkte wohl nur unzersetzter Alkohol seien, wofür auch schon der niedere Schmelzpunkt spricht, welchen er für Cetylaldehyd auf 58,5° C. angiebt. Auch zeigt der von ihm dargestellte Aldehyd die characteristischen Eigenschaften der Aldehyde in ausgeprägtem Masse.

---

[1]) Ann. 83, 23.
[2]) Ann. 131, 283.
[3]) B. B. 13, 1406.

Uns schien es nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Resultate stellen würden, wenn der Cetylalkohol mit Chromsäure in Eisessiglösung behandelt würde, ob es nicht möglich wäre, bei einer genau berechneten Menge Chromsäure und bei Zusatz einer grösseren Menge Eisessig die Oxydation des Cetylalkohols zum Aldehyd zu erreichen. Bei Anwendung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure ist die Regulierung des Oxydationsprozesses sehr schwierig, wie denn auch immer eine teilweise Verharzung des Reaktionsgemisches eintritt, was bei Anwendung von Chromsäure und Eisessig vermieden wird.

Die Versuche wurden derart angestellt, dass eine abgewogene Menge Cetylalkohol in Eisessig gelöst und dann die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Portionen zugesetzt wurde. Die Einwirkung vollzog sich auf dem Dampfbad bei einer Temperatur von nahezu 100° C.

I. Versuch.

10 gr. Cetylalkohol wurden in einem Kolben in Eisessig gelöst und dann, während die Lösung auf dem Dampfbad erhitzt wurde, die berechnete Menge Chromsäure 2,9 gr., gleichfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Portionen zugesetzt. Der Kolben wurde öfter tüchtig geschüttelt, um die Chromsäurelösung gehörig zu verteilen. Erneuter Zusatz von Chromsäure erfolgte immer erst dann, wenn das Reaktionsgemisch die anfänglich braune Farbe verloren und die reingrüne von Chromoxyd angenommen hatte. Das Verhältnis der Chromsäure zum Cetylalkohol entspricht folgender Gleichung:

$$C_{15}H_{31}CH_2OH + O = C_{15}H_{31}CHO + H_2O$$

Nach circa zwei Stunden war die Oxydation vollendet, und das Reaktionsgemisch wurde nun in Wasser

gegossen, wobei ein weisser flockiger Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde von der grünen Lösung durch Absaugen mittelst der Wasserluftpumpe getrennt und mit heisser verdünnter Schwefelsäure mehrere Male ausgezogen. Darauf zur Entfernung der Schwefelsäure in heissem Wasser umgeschmolzen, zeigte das erhaltene Produkt, welches kristallinischen Bruch aufwies, einen Schmelzpunkt von 45° C. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt des zuerst kristallisierenden Körpers 54° C.; durch Wiederholung des Umkristallisierens stieg er schliesslich auf 62° C., welcher Schmelzpunkt constant blieb. Die Mutterlaugen wurden zusammen eingedampft; der Rückstand zeigte einen Schmelzpunkt von 50° C. Nach den Schmelzpunkten zu urteilen, war ein Teil des Cetylalkohols bei der Oxydation unverändert geblieben, während der andere bis zur Palmitinsäure oxydiert worden war. Da bei dem Umkristallisieren ein Teil der erhaltenen Produkte verloren gegangen war, so wurde zur quantitativen Bestimmung derselben ein neuer Oxydationsversuch unternommen.

II. Versuch.

10 gr. Cetylalkohol wurden in einem grossen Überschuss von Eisessig gelöst und diese Lösung mit kleinen Portionen der in Eisessig gelösten 2,9 gr. Chromsäure versetzt. Nach erfolgter Oxydation wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, der ausfallende flockige Niederschlag abfiltriert, und öfter mit Wasser ausgewaschen. Darauf wurde er mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt und gekocht. Hierbei löste sich ein Teil des Niederschlags: Die Lösung wurde heiss filtriert und der unlösliche Rückstand mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen. Aus der filtrierten Lösung fiel beim Er-

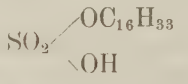
kalten ein gallertartiger Körper, das Natriumsalz der Palmitinsäure, aus. Derselbe wurde abfiltriert und öfter mit kaltem Wasser ausgewaschen. Um die freie Säure zu erhalten, wurde das Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und der dabei ausgeschiedene Niederschlag dann mehrere Male aus Wasser umgeschmolzen. Der Schmelzpunkt, welcher sich zunächst zu 58° C. stellte, stieg nach zweimaligem Umkristallisieren des Körpers aus Alkohol auf 62° C. und die Menge der erhaltenen Palmitinsäure betrug circa 4,5 gr.

Das in Natriumcarbonat unlösliche Produkt zeigte nach dem Trocknen und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 49°—50° C., also denjenigen des Cetylalkohols. Ein Versuch, um durch Einleiten von wasserfreiem Ammoniak in die aetherische Lösung des, bei 49°—50° C. schmelzenden, Produktes ein kristallisierendes Produkt zu erhalten, war ohne Erfolg, so dass die Bildung von Cetylaldehyd als absolut ausgeschlossen hingestellt werden kann. Die Menge unveränderten Cetylalkohols war circa 5 gr.

Es ist also durch diese Versuche erwiesen, dass die Oxydation des Cetylaldehyds zur Säure leichter vor sich geht, als die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd, dass bei der Oxydation des Cetylalkohols mit der zur Bildung des Aldehyds berechneten Menge Chromsäure gerade die Hälfte des angewandten Alkohols zur Säure oxydiert wird.

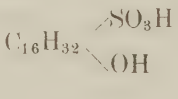
Einwirkung von kristallisierter rauchender Schwefelsäure auf Cetylalkohol.

Eine Cetylaetherschwefelsäure



wurde von Fridau [1]) dargestellt, indem Cetylalkohol in concentrierte Schwefelsäure, welche auf 100° C. erwärmt, eingetragen wurde. Die Salze, besonders das Kaliumsalz werden als schön kristallisierend beschrieben; die freie Atherschwefelsäure ist nicht bekannt.

Die Versuche, welche ich anstellte, waren dahin gerichtet, eine Oxysulfonsäure, eine, analog der Isaethionsäure constituierte Säure:



zu erhalten.

I. Versuch.

10 gr. Cetylalkohol wurden fein zerrieben und in kleinen Portionen in, auf dem Wasserbad erwärmte kristallisierte Schwefelsäure eingetragen. Die Einwirkung war eine äusserst heftige: Explosionsartig wurden mächtige Wolken weisser Dämpfe ausgestossen, wobei eine bedeutende Temperaturerhöhung stattfand. Der Kolbeninhalt wurde tüchtig durchgeschüttelt. Nachdem die ganze Menge Cetylalkohol eingetragen war, wurde das Reaktionsgemisch noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und dann in nicht zu viel Wasser gegossen. Der Kolbeninhalt bildete schwarze Klumpen, welche in dem Wasser zerrieben werden mussten. Die Masse ent-

[1]) Ann. 83, 8.

wickelte ausserdem stark den Geruch von schwefliger Säure. Die wässerige Lösung war dunkelbraun gefärbt und es waren noch bei dem Erhitzen derselben fein verteilte schwarze Partikelchen darin zu bemerken, welche sich nicht lösten und sich als verkohlte Massen ergaben. Als Neutralisationsmittel wurde reiner Kalk verwandt. Derselbe wurde mit Wasser zu einem Kalkbrei angerührt, und der wässerigen Lösung so lange zugesetzt, bis diese eine alkalische Reaktion zeigte. Dann wurde die Lösung heiss filtriert, der rückständige Gyps noch einmal mit heissem Wasser ausgezogen und dann in die Lösung unter Erhitzen Kohlensäure eingeleitet, um den gelösten Kalk als kohlensauren Kalk auszufällen. Von letzterem abfiltriert wurde dann die Lösung eingedampft, und zwar musste dieses bis zur Trockne geschehen, da keine Kristallisation erfolgte. Durch Ausziehen des Rückstandes mit heissem Wasser wurde der sulfonsaure Kalk von dem schwerer löslichen Gyps getrennt; es gelingt diese Trennung, da der Gyps in heissem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. Die Ausbeute an Kalksalz war sehr gering, was wohl darin seinen Grund hat, dass die grösste Menge des Cetylalkohols von der Schwefelsäure sofort verkohlt wurde.

II. Versuch.

20 gr. des fein zerriebenen Cetylalkohol wurden allmählich in die fünffache Menge kaltgehaltener kristallisierter Schwefelsäure eingetragen und dabei der Kolben tüchtig geschüttelt. Das Gemisch liess man 12 Stunden stehen und erwärmte dann noch zwei Stunden auf dem Wasserbad: Die Masse zeigte eine dunkelrote Farbe, nicht die schwarzen Klumpen, wie beim ersten Versuch. Sie wurde in Wasser gegossen, worin sich alles löste. Die Lösung wurde erhitzt und bis zur alkalischen Reaktion mit Kalk-

milch versetzt. Noch heiss vom gebildetem Gyps abfiltriert wurde dann der gelöste Kalk durch Einleiten von Kohlensäure als kohlensaurer Kalk ausgefällt. Die filtrierte und dann eingedampfte Lösung wurde wieder mit heissem Wasser zur Trennung des leicht löslichen sulfonsauren Kalkes vom Gyps, ausgezogen. Die Ausbeute an Kalksalz war eine gute.

Um zur freien Säure zu gelangen, wurde das Kalksalz wieder in Wasser gelöst und zu der erwärmten Lösung die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt. Das Ausfallen des Gypses wird dabei beschleunigt, indem man die Gefässwände stark mit dem Glasstab reibt, unterlässt man dieses, so erfolgt das Ausfallen oft erst nach mehreren Stunden. Die vom Gyps abfiltrierte Lösung wird zur Trockne verdampft und die Säure durch Ausziehen mit heissem Wasser von dem vorhandenen Gyps getrennt. Diese gypsfreie Lösung zeigte beim Eindampfen keine Spur von Kristallisation. Nach völligem Verjagen des Wassers zeigte die freie Säure eine dicke, gallertähnliche Consistenz, und war nicht kristallisiert zu erhalten. Ich musste mich daher darauf beschränken, einige Salze zu untersuchen.

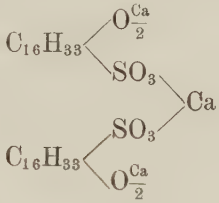
Oxycetylsulfonsaurer Kalk.

Die Darstellung geschieht, wie schon angegeben, mit Kalk oder besser kohlensaurem Kalk und freier Sulfonsäure. Das Kalksalz ist sehr leicht löslich in Wasser; es löst sich auch, jedoch schwerer in Alkohol. Es zeigt, zur Trockne eingedampft, kristallinische Beschaffenheit. Aus Alkohol kristallisiert bildet es kleine Schuppen. An der Luft zieht es schnell Wasser an und zerfliesst zu einer zähen klebrigen Masse.

Eine Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

1. 0,2515 gr. Kalksalz ergaben 0,02684 gr. CaO = 11,389% Ca.

Berechnet 11,11% Ca. für:



Barytsalz.

Dasselbe wird erhalten durch Kochen der in Wasser gelösten freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Die wässerige Lösung wird filtriert und eingedampft. Da auch bei nur geringer Menge Lösungsmittel keine Kristallisation erfolgt, so muss die Lösung bis zur Trockne eingedampft werden. Aus Alkohol kann es ebenfalls nicht kristallisiert erhalten werden. Das Salz bildet eingetrocknet eine feste Kruste.

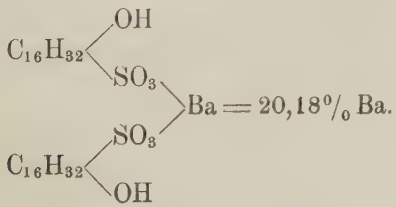
Ebenso wie das Kalksalz zieht das Barytsalz an der Luft leicht Wasser an und bildet eine syrupöse Masse.

Eine Barytbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,249 gr. Substanz ergaben:

0,087 gr. $BaSO_4$, oder 0,05116 gr. Ba = 20,5% Ba.

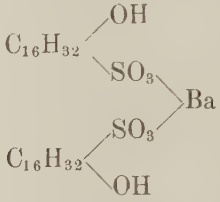
Berechnet für:



Verbrennung des Barytsalzes.

0,261 gr. Barytsalz ergaben: 0,47 gr. CO_2,
oder 0,1282 gr. C = 49,118% C.
und 0,21 gr. H_2O = 0,0238 gr. H = 8,94% H.

Berechnet für:



C = 49,3%.
H = 8,47%.

Bleisalz.

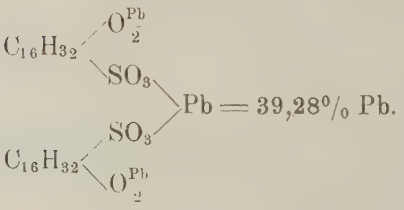
Man erhält es durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Es bildet ein amorphes Pulver.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,304 gr. Substanz ergaben 0,173 gr. $PbSO_4$,
oder 0,118 gr. Pb = 38,8 gr. Pb.

Berechnet für:



Kaliumsalz.

Durch Neutralisieren der Lösung der freien Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali und Eindampfen der Lösung erhält man das Kaliumsalz: Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Aus Alkohol erhält man es in Krusten kristallisiert. Längere Zeit an der Luft stehen gelassen zieht es ebenfalls Feuchtigkeit an und zerfliesst.

Einwirkung von Chlor auf Cetylalkohol.

Wird Chlorgas in Aethylalkohol eingeleitet, bis auch beim Erwärmen keine Einwirkung mehr stattfindet, d. h. keine Salzsäureentwickelung mehr zu beobachten ist, so erhält man ein Produkt, das von Liebig [1]), welcher es zuerst darstellte, als Chloral bezeichnet wurde. Es ist nun dieses Chloral ein Aldehyd, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methylrestes durch Chloratome ersetzt sind. Es hat also bei der Einwirkung von Chlor auf den Aetylalkohol gleichzeitig eine Substitution durch Chlor und eine Oxydation zum Aldehyd stattgefunden.

Krämer und Pinner [2]) chlorierten den gewöhnlichen Aldehyd und erhielten dabei einen Körper, der der Analyse nach sowohl auf Crotonchloral als auch auf Butylchloral stimmte. Sie nahmen die Bildung des ersteren Körpers an und denken sich den Vorgang so, dass durch die sich bildende Salzsäure, der Aldehyd zu Crotonaldehyd condensiert wird und dieser bei Einwirkung von Chlor, Croton-

---

[1]) Ann. 1, 31.
[2]) B. B. 3, 383.

chloral giebt; derselbe zeigt nach ihren Angaben die characteristischen Reaktionen der Aldehyde. Pinner[1]) fand, dass bei Anwendung von wässerigem Aldehyd, gewöhnliches Chloral entsteht, dass dasselbe auch entsteht, wenn man für Absorption der sich bildenden Salzsäure sorgt. Bei Anwendung von Paraldehyd erhält man beim Chlorieren in der Kälte Crotonchloral.

Das Hexylchloral, der Aldehyd der Trichlorcapronsäure entsteht ebenfalls durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd und zwar als Nebenprodukt bei der Darstellung von Butylchloral. Das Hexylchloral giebt mit Wasser und Blausäure keine kristallisierenden Verbindungen.

Williamson[2]) berichtet über die Einwirkung von Chlor auf Oenanthol, den Aldehyd der Oenanthylsäure, dass er ein dickflüssiges Öl erhalten habe, welches einen angenehmen Geruch besitzt. Ein Versuch, dieses Öl zu destillieren, misslang, da sofort eine Zersetzung unter Austritt starker Salzsäurenebel eintrat.

Mit Ausnahme des Chlorals oder Trichloraldehyds sind die erwähnten dreifach gechlorten Aldehyde sämmtlich durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyde entstanden. Versuche, ob durch direkte Einwirkung von Chlor auf die Alkohole die entsprechenden Chlorale entstehen, sind nicht angestellt.

Es war interessant zu untersuchen, wie sich der Cetylalkohol gegen Chlor verhalten würde, ob es nicht möglich sei, einen dem Chloral analog gebildeten Körper zu erhalten.

Zu dem Versuche wurden 20 gr. Cetylalkohol in Chloroform gelöst, und in diese Lösung ein starker Strom von Chlorgas, welches vorher in Wasser von Salzsäure und dann in Schwefelsäure von Wasser befreit worden

[1]) Ann. 179, 25.
[2]) Ann. 61, 44.

war, eingeleitet. Der Kolben war mit Rückflusskühler versehen. Bei dem Einleiten von Chlor trat sofort eine energische Salzsäureentwickelung ein, wobei sich die Lösung anfangs etwas erwärmte, was jedoch bald nachliess. Dieses Einleiten von Chlor wurde ungefähr 36 Stunden fortgeführt, bis die Entwickelung von Salzsäure nur noch eine äusserst schwache war, und dann wurde der Versuch unterbrochen. Die Lösung zeigte eine schwach gelbe Farbe. Zum Verdunsten des Chloroforms wurde der Kolben auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verjagen des Chloroforms zeigte sich der zurückgebliebene Rückstand als eine weisse dickflüssige zähe Masse, welche sehr leicht löslich in Aether ist. Von der aetherischen Lösung wurde etwas auf ein Uhrglas gebracht. Es zeigte sich nach dem Verdunsten des Aethers, dass an einigen Stellen der Körper durchsichtig war, während er an anderen Stellen undurchsichtig trübe aussah. Da die Masse auch in der Kälte nicht erstarrte, so lag es nahe, anzunehmen, dass die trüben Stellen von noch unangegriffenem Cetylalkohol herrührten. Eine Chlorbestimmung und Verbrennung gaben auch völlig abweichende Resultate. Es wurde daher das erhaltene Produkt wieder in Chloroform gelöst und nun der Kolben während des Einleitens von Chlor erwärmt. Die Salzsäureentwickelung wurde wieder stärker. Nach weiterem 12 stündigem Einleiten war keine Salzsäureentwickelung mehr wahrzunehmen, worauf der Versuch abermals unterbrochen wurde. Nach dem Verjagen des Chloroforms zeigte sich der nun zurückbleibende Körper als eine hellgelbe durchsichtige dickflüssige Masse, welche allmählich an der Luft eine dunklere Färbung annimmt. Der Geruch ist ein stechender und erinnert an Phosphorpentachlorid.

Ein Versuch, den Körper zu destillieren, misslang. Bei einer Temperatur von 140° C. tritt Zersetzung ein unter Entwicklung starker Salzsäurenebel. Das Produkt

wurde dabei schwarz. Ein anderer Versuch, welcher angestellt wurde, um den Körper im Vacuum zu destillieren, musste auch aufgegeben werden, da wieder heftige Zersetzung eintrat.

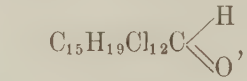
Zwei Chlorbestimmungen, welche mit dem erhaltenen Körper gemacht wurden, ergaben folgende Zahlen.

Chlorbestimmung:

I) 0,1275 gr. Substanz gaben
0,333 gr. AgCl = 0,0824 gr. Cl = 64,63% Cl.

II) 0,122 gr. Substanz gaben
0,318 gr. AgCl = 0,07867 gr. Cl = 64,49% Cl.

Diese Prozentzahlen für gefundenes Clor stimmen nun am besten für einen Körper der Formel:



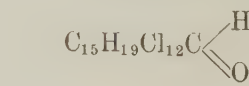
also für einen Cetylaldehyd, in welchem 12 Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind, den für diese Verbindung berechnen sich: 65,01% Cl.

Eine Verbrennung, welche von dem Chlorirungsprodukt gemacht wurde, führte zu folgenden Zahlen.

Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale:

0,241 gr. Substanz gaben
0,257 gr. CO_2 und 0,069 gr. H_2O, od. 0,07 gr. C = 29,05% C
und 0,007666 gr. H = 3,18 % H.

Es berechnet sich für die Formel:



C = 29,36%
H = 3,06 „
O = 2,57 „
Cl = 65,01 „
1 2
— = 100,00%.

Um zu untersuchen, ob bei einem zweiten Chlorirungsversuch dasselbe Produkt erhalten würde, wurden 10 gr. Cetylalkohol in Chloroform gelöst und wieder erst in der Kälte und, nachdem die Salzsäureentwickelung schwächer geworden war, in der Hitze chloriert, bis auch hierbei keine Salzsäureentwickelung mehr eintrat. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erhielt ich wieder den schwach gelb gefärbten durchsichtigen dickflüssigen Körper von durchdringendem Geruch. Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen.

Chlorbestimmung:

0,10825 gr. Substanz gaben
0,284 gr. AgCl = 0,07025 gr. Cl = 64,89% Cl.

Dieses Resultat stimmt fast genau überein mit denjenigen, welche bei der Analyse der im ersten Versuch erhaltenen Verbindung erzielt wurden. Es scheint also der gebildete Körper ein einheitlicher zu sein, der immer bei der Chlorirung des Cetylalkohols entsteht. Es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob der als Cetylchloral angesprochene Körper auch die Eigenschaften, welche den Chloralen als Aldehyden zukommen, besitzt.

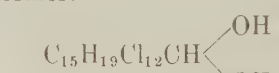
Zuerst wurde eine aetherische Lösung des Körpers mit Wasser versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Es erfolgte bald eine Trübung, worauf sich ein flockig aussehender weisser Körper auf dem Boden und an den Wänden des Cylinders absetzte. Nach einiger Zeit, als das Wasser wieder klar geworden und auch der auf-

schwimmende Aether verdunstet war, wurde ersteres abgegossen. Die anfangs ausgefallenen Flocken waren zu einer festen kristallinischen Masse erstarrt. Ausgeprägte Kristalle des gebildeten Hydrates konnten, trotzdem aus Aether, Chloroform, Eisessig umkristallisiert wurde, nicht erhalten werden. In Wasser ist das Hydrat nicht löslich. Lässt man es mit concentrierter Schwefelsäure stehen, so bildet es wieder eine dickflüssige durchsichtige Masse.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1305 gr. Substanz gaben
0,337 gr. AgCl = 0,0833 gr. Cl = 63,8% Cl.

Für die Formel:



berechnen sich 63,39% Cl.

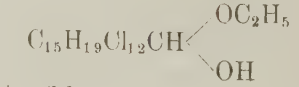
Mit Alkohol ergab das Cetylchloral gleichfalls eine kristallinische Verbindung, welche leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser ist. Ausgeprägte Kristalle konnten auch hier nicht erhalten werden.

Von dem Alkoholat wurde eine Chlorbestimmung und eine Verbrennung gemacht.

Chlorbestimmung:

0,1615 gr. Substanz gaben
0,393 gr., AgCl entsprechend 0,097723 gr. Cl = 60,15% Cl.

Die Formel:



verlangt 60,85% Chlor.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale ergab folgende Resultate:

0,302 gr. Substanz ergaben:
0,3375 gr. $CO_2 = 0{,}092045$ gr. $C = 30{,}48\%$ C.
und 0,102 gr. $H_2O = 0{,}0113$ gr. $H = 3{,}74\%$ H.

Berechnet für:

$$C_{15}H_{19}Cl_{12}CH\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$$

$C = 30{,}85\%$
$H = 3{,}73$ „
$O = 4{,}57$ „
$Cl = 60{,}85$ „
$= 100{,}000\%$.

Mit concentrierter Schwefelsäure stehen gelassen, erhielt der Körper wieder die Beschaffenheit des Cetylchlorals.

Um zu untersuchen, ob mit Ammoniak eine kristallisierende Verbindung entsteht, wurde das Cetylchloral in Aether gelöst und in die Lösung wasserfreies Ammoniak eingeleitet. Es fand eine Absorbtion von Ammoniak statt, jedoch schied sich kein festes Produkt aus. Nachdem keine Absorbtion mehr erfolgte, wurde der Versuch unterbrochen, der Aether abdestilliert, worauf eine gelbbraune harzige Masse zurückblieb, welche in der Kälte erstarrte. Mit concentrierter Salzsäure gekocht ging das Produkt nicht in Lösung: Bei längerem Liegen wird es in eine dickflüssige zähe Masse verwandelt.

Einwirkung von Salpetersäure auf Cetylalkohol.

Champion [1]) erhielt durch Einwirkung eines Gemenges von 1 Teil Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure auf Cetylalkohol eine ölige Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur von + 10° zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach der Analyse und den Eigenschaften war der erhaltene Körper ein Salpetersäure-Cetylaether $C_{16}H_{33}O.NO_2$. Ich untersuchte nun, ob es nicht möglich sei, bei der langen Kette der Kohlenstoffatome an irgend einer Stelle für ein Wasserstoffatom eine Nitrogruppe einzuführen.

Das Resultat der Versuche war, dass bei vorsichtiger Einwirkung von Salpetersäure immer der Salpetersäure-Cetylaether entsteht. Bei Anwendung starker Nitrierungsmittel jedoch immer Zersetzung des Alkohols und Oxydation zu zweibasischen Säuren der allgemeinen Formel: $C_nH_{2n}—_2O_4$ eintritt.

Die Einwirkung erfolgte mit rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,48. Der Cetylalkohol wurde fein gerieben und dann in die Säure in kleinen Mengen eingetragen. Es trat sofort eine stürmische Reaktion unter Erwärmung und Entwickelung von Kohlensäure ein. Bei starker Abkühlung ist die Einwirkung nur gering. Der Cetylalkohol löst sich in der rauchenden Salpetersäure auf und bald zeigt sich auf der Oberfläche derselben ein trübes Öl, welches sich als der Salpetersäure-Cetylaether ergab.

Bei Einwirkung eines Gemisches von 1 Teil rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) und zwei Teilen englischer Schwefelsäure ergab sich auch schon in der Kälte eine lebhafte Kohlensäureentwickelung. Die speziell auf

[1]) Z., 1871, 469.

Veranlassung des Herrn Prof. Claus vorgenommene Nitrierung in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure, welche vor allen anderen den Vorzug hat, dass die Einwirkung der Salpetersäure nicht plötzlich, sondern allmählich, durch die Gegenwart des Eisessigs verzögert, eintritt, ergab gleichfalls als Produkt den Salpetersäure-Cetylaether. Die durch Oxydation des Cetylalkohols gebildeten zweibasischen Säuren wurden durch Eindampfen der salpetersauren Lösungen kristallisiert erhalten. Die Trennung derselben erlaube ich mir, bei der Besprechung der Oxydationsprodukte der Palmitinsäure anzufügen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Palmitinsäure.

Die zu den Versuchen angewandte Palmitinsäure stellte ich mir teils selbst dar, teils bezog ich sie aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin.

Zur Darstellung der Palmitinsäure ging ich vom Cetylalkohol aus.

20 gr. desselben wurden in Eisessig gelöst und in einem Kolben auf dem Dampfbad bis circa 100° C. erhitzt. Zu dieser Lösung wurde die berechnete Menge Chromsäure, gleichfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Portionen zugesetzt. Die Menge Chromsäure, welche zur Oxydation des Cetylalkohols zu Palmitinsäure nötig ist, berechnet sich nach der Formel:

$$3\,C_{16}H_{33}OH + 2\,CrO_3 = 3\,C_{16}H_{32}O_2 + Cr_2O_3 + 3\,H_2O$$

Für 20 gr. Cetylalkohol wären also hiernach berechnet rund 6 gr. Chromsäure nötig. Während des Eingiessens der Chromsäurelösung wurde der Kolbeninhalt tüchtig durcheinander geschüttelt, um die Chromsäure möglichst gleichmässig zu verteilen. So oft die braune Farbe des Oxydationsgemisches in die reingrüne vom gelösten Chromoxyd übergegangen war, erfolgte weiterer Zusatz von Chromsäure. Nach ungefähr 4 Stunden war die Oxydation beendet und das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, wobei die Palmitinsäure in flockigen Massen ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zur Entfernung des noch anhaftenden Chromoxyds wurde die Palmitinsäure mehrere Mal mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis sie eine weisse Farbe angenommen hatte. Weiteres Umschmelzen aus heissem Wasser entfernte alsdann die

Schwefelsäure. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 62° C. Die Palmitinsäure bildet kleine Blättchen.

I. Nitrierungsversuch.

10 gr. Palmitinsäure wurden allmählich in rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 eingetragen. Der Kolben, in welchem sich das Gemisch befand, wurde in kaltes Wasser gestellt. Als nach einiger Zeit keine Einwirkung zu bemerken war, auch bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung erfolgte, wurde der Kolben gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Sogleich begann unter starker Erwärmung eine lebhafte Kohlensäureentwickelung. Der Kolben wurde von Zeit zu Zeit abgekühlt und dann immer nur gelinde erwärmt. Nach 12 stündiger Einwirkung wurde das kalte Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Es fiel dabei ein flockiger weisser Körper aus, welcher abfiltriert wurde. Die saure Lösung wurde in einer Porzellanschale eingedampft. Der erhaltene Körper wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Nach Entfernung des Wassers zeigte sich der Körper als eine gelbliche teigige Masse. Zwischen Fliesspapier abgepresst, zerging dasselbe zu einer öligen Flüssigkeit. Der zurückbleibende Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 62° C., welcher auch bei Wiederholung des Umkristallisierens derselbe blieb, so dass dieser Teil als unzersetzte Palmitinsäure angesprochen werden muss.

Das in das Fliesspapier eingedrungene Öl wurde durch Extrahieren mit Aether diesem entzogen; es war zu wenig, um es zu untersuchen..

Die eingedampfte saure Lösung ergab bald eine Kristallisation. Um die Salpetersäure zu entfernen, wurde jedoch bis zur Trockne eingedampft. Der Kristallbrei

wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, abgepresst und getrocknet. Eine, mit Natrium angestellte, Reaktion auf Stickstoff ergab Abwesenheit desselben, so dass kein Zweifel blieb, dass dieser in Wasser leicht lösliche Körper ein Gemenge zweibasischer Säuren sei. Da ein gleicher zweiter Versuch kein besseres Resultat ergab, so wurde dieser Weg der Einwirkung verlassen.

II. Versuch.

Bei diesem Versuch wurde der von Tassinari [1]) angegebene Weg eingeschlagen, nach welchem die Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$ erhalten sein soll.

Palmitinsäure und Salpeter wurden im Mörser zusammengerieben und ein feines inniges Gemisch derselben dargestellt. Dieses Gemisch wurde in ein Kölbchen gebracht und concentrierte Schwefelsäure zugegeben, alsdann in kaltem Wasser, welches öfter erneuert wurde, 24 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Masse gelinde erwärmt und dann in Wasser gegossen. Es fiel dabei ein flockiger Körper aus, welcher nach dem Filtrieren und öfterem Auswaschen einen Schmelzpunkt von 62° C. zeigte. Da eine Probe auf Stickstoff die Abwesenheit desselben erwies, so war anzunehmen, dass es unveränderte Palmitinsäure sei. Überhaupt schien keine Einwirkung stattgefunden zu haben, da dieselbe Menge Palmitinsäure, welche zum Versuch angewandt worden war, auch wiedererhalten wurde. Der Versuch wurde wiederholt, die Mengen von Salpeter und Schwefelsäure vermehrt, auch die Einwirkungszeit auf 36, resp. 48 Stunden verlängert; eine Einwirkung war auch jetzt nicht zu constatieren.

Beim Erwärmen mit dem Nitrirungsgemisch erfolgte wieder grösstenteils Oxydation.

---

[1]) B. B. 11, 2031.

III. Versuch.

Auch dieser Versuch stützte sich auf eine früher angegebene Darstellungsmethode, nämlich auf diejenige, welche Champion-Pellet [1]) anwandten, um zur Nitrostearinsäure zu gelangen.

10 gr. Palmitinsäure wurden mit einem Gemenge von 1 Teil rauchender Salpetersäure und 2 Teilen concentrierter Schwefelsäure in der Kälte stehen gelassen. Es trat sofort eine Einwirkung ein, indem sich braune Dämpfe entwickelten; auch war eine geringe Kohlensäureentwickelung wahrzunehmen. Nach 12 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und dieses dabei tüchtig durchgerührt. Das Ausfallen eines festen Körpers war nicht zu bemerken; jedoch war die Flüssigkeit trübe, und nach einiger Zeit bemerkte man auf der Oberfläche kleine Öltröpfchen. Da sich die Flüssigkeit beim Stehen über Nacht nicht geklärt hatte, so wurde sie in eine geräumige Porzellanschale gegossen und auf dem Wasserbad eingedampft. Hierbei sammelten sich die einzelnen Öltröpfchen und bildeten eine, die ganze Oberfläche bedeckende Schicht. Im Scheidetrichter wurde diese dann von der nun klaren Flüssigkeit getrennt, und, da sich nach einiger Zeit einige weisse Partikelchen darin ausschieden, mehrere Male mit heissem Wasser ausgezogen. Das erhaltene Öl war von schwach gelber Farbe, ungefähr so schwer wie Wasser, in welchem es unlöslich ist. Da es nur in geringer Menge erhalten wurde, so war anzunehmen, dass der grössere Teil der Palmitinsäure zu zweibasischen Säuren oxydiert worden war, was sich auch beim Eindampfen der vom Öl getrennten Flüssigkeit als richtig ergab.

Das erhaltene Öl, welches in genügender Menge erhalten wurde, um eine analytische Untersuchung zu ge-

[1]) Bl. 24, 449.

statten, wurde in wenig wässerigem Ammoniak gelöst und die schwach gelb gefärbte Lösung nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks mit salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel ein flockiger, weisser Niederschlag aus, der sich beim Schütteln zusammenballte. Beim Filtrieren und Auswaschen dieses so erhaltenen Silbersalzes färbte es sich bald dunkelbraun. Getrocknet über Schwefelsäure, bildet es eine compacte feste Masse, welche nach dem Zerreiben im Achatmörser ein braun gefärbtes amorphes Pulver darstellt.

Zwei Silberbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I.

0,1525 gr. Silbersalz ergaben 0,0402 gr. Silber,
oder 26,36% Silber.

II.

0,189 gr. Silbersalz ergaben 0,0495 gr. Silber,
oder 26,2% Silber.

Nun berechnet sich nach der Formel:

$$C_{15}H_{30}(NO_2)COOAg$$

für Silber 26,47%.

Mit Natronkalk im Röhrchen erhitzt ergab das Öl eine merkliche Ammoniakentwickelung: Es liess sich also voraussetzen, dass dieses, so erhaltene Öl die Nitropalmitinsäure sei. Eine mit dem Silbersalz angestellte Verbrennung und Stickstoffbestimmung bestätigte dieses gleichfalls.

Verbrennung des Silbersalzes:

0,227 gr. Silbersalz ergaben
0,389 gr. Kohlensäure und 0,1505 gr. Wasser.

0,389 gr. Kohlensäure entsprechen:
0,10601 gr. Kohlenstoff, oder 46,7% C.

0,1505 gr. Wasser entsprechen:
0,016722 gr. Wasserstoff, oder 7,37% H.

Berechnet für $C_{15}H_{30}(NO_2)COOAg$:

C = 47,05%
H = 7,35 „
Ag = 26,47 „
N = 3,43 „
O = 15,70 „
— = 100,00%

Eine Stickstoffbestimmung des Silbersalzes ergab folgende Zahlen:

0,569 gr. Silbersalz gaben: 15,3 ccN, gemessen bei der Temperatur 19° C. und dem Barometerstand 741,2 mm.

Dies entspricht:

15,3 cc = 0,017135 gr. N = 3,01% N.

Berechnet für:

$C_{15}H_{30}(NO_2)COOAg$: 3,43% N.

Berechnet:		Gefunden:
C = 47,05%	—	46,7 %.
H = 7,35%	—	7,37%.
N = 3,43%	—	3,43%.
Ag = 26,47%	—	26,36%—26,2%.

Es kann zwar nach diesen Analysen kein Zweifel mehr sein, dass man es mit Mono-Nitropalmitinsäure zu thun hat.

Da ein zweiter, nach der Methode Champion-Pellet angestellter Versuch noch schlechtere Ausbeute als der erste ergab, so wurde dieser Weg verlassen, und der Versuch gemacht, die Nitropalmitinsäure durch Behandeln von Palmitinsäure mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung zu erhalten.

Es ergab sich, dass dieses der einzige Weg ist, der zu einem genügenden Resultat führt, und zwar liegt der Grund darin, dass man es durch Zusatz von mehr oder weniger Eisessig in der Hand hat, die Nitrierung zu leiten.

IV. Versuch.

10 gr. Palmitinsäure wurden in einem Überschuss von Eisessig gelöst, und zu dieser Lösung 20 cbcm. rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 gesetzt. Dieses Gemisch, welches in der Kälte keine Reaktion zeigt, wurde am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Da bald eine merkliche Kohlensäureentwickelung eintrat, so wurde noch Eisessig zugesetzt. Dieses Erhitzen wurde zwei Tage fortgesetzt, alsdann goss man die kalte Lösung in Wasser. Das Ausscheiden eines festen Körpers war auch hier nicht zu bemerken, jedoch die allmähliche Abscheidung von Öltröpfchen auf der Oberfläche der trüben Flüssigkeit. Um dieselben zu vereinigen, wurde die Flüssigkeit in einer Porzellanschale teilweise eingedampft, und dann das sich auf der Oberfläche ansammelnde Öl im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt. Öfteres Ausziehen mit heissem Wasser reinigte das Öl von eingeschlossenen Oxydationsprodukten der Palmitinsäure, welche es sehr fest hält. In der wässerigen Lösung befanden sich die gebildeten zweibasischen Säuren, welche mit denjenigen, welche bei den vorhergehenden Nitrierungsversuchen erhalten waren, vereinigt wurden. Nach dieser Methode lässt sich die Nitrierung der Palmitinsäure so führen, dass man leicht soviel Nitropalmitinsäure erhält, um sie näher untersuchen zu können. Silberbestimmungen von jedem neu erhaltenen Nitrierungsprodukt waren Beleg dafür, dass man es immer mit demselben Körper zu thun habe.

Die Nitropalmitinsäure ist, wie schon bemerkt, ein schwach gelb gefärbtes Öl, ungefähr so schwer, wie Wasser, löst sich mit hellgelber Farbe in Ammoniak und Natronlauge. Löslich ist sie in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig; unlöslich in Wasser. Durch Abkühlen konnte das Öl bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden.

Salze der Nitropalmitinsäure.

Silbersalz.

Man erhält dasselbe, wie schon erwähnt, indem man die Nitropalmitinsäure in wenig wässerigem Ammoniak löst und nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks eine Lösung von salpetersaurem Silber zusetzt. Man muss für die Darstellung bei möglichst vollständigem Ausschluss von Licht arbeiten, da sich sonst das Salz bald dunkelbraun färbt. Das Salz bildet ein graugelbes, amorphes Pulver. Es ist schwer löslich in Wasser.

Die Formel des Salzes ergiebt sich nach den Analysen als: $C_{15}H_{30}(NO_2)COOAg$.

Silberbestimmungen:

I.

0,1525 gr. Silbersalz ergaben 0,0402 gr. Silber oder 26,36% Silber.

II.

0,189 gr. Silbersalz ergaben 0,0495 gr. Silber oder 26,2% Silber.

Berechnet für

$C_{15}H_{30}(NO_2)COOAg$: 26,47% Silber.

Baryumsalz.

Dasselbe wurde erhalten durch Zusatz einer wässerig-alkoholischen Lösung von essigsaurem Baryt zu einer ammoniakalischen Lösung von Nitropalmitinsäure. Das Baryumsalz fällt als flockiger gelbroter Niederschlag aus.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet es eine amorphe, rötliche Masse.

Eine Barytbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,271 gr. Barytsalz ergaben 0,085 gr. $BaSO_4$,
dieser Menge entsprechen:
0,05 gr. Baryum = 18,45% Baryum.

Hiernach ergiebt sich die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_{15}H_{30}(NO_2)COO \\ C_{15}H_{30}(NO_2)COO \end{matrix}\right\rangle Ba.$$

Dieselbe verlangt 18,6% Baryum.

Magnesiumsalz.

Dasselbe fällt als dunkelgelber, flockiger Niederschlag aus, wenn man zu einer wässerigen Lösung von nitropalmitinsaurem Ammoniak eine wässerig-alkoholische Lösung von essigsaurem Magnesium setzt. Getrocknet bildet es eine dunkelgelbe, amorphe Masse.

Bleisalz.

Dasselbe fällt als flockiger, gelber Niederschlag auf Zusatz einer wässerigen Lösung von essigsaurem Blei zu der wässerigen Lösung des nitropalmitinsauren Ammoniaks. Beim Umrühren des Niederschlags verwandelt sich

die flockige Masse in eine zähe, pflasterartige Substanz. Sie ist in Aether löslich, verhält sich also genau, wie ein Bleisalz der höheren Fettsäuren, welche man wegen ihrer zähen, schmierigen Beschaffenheit, bekanntlich als Pflaster zu bezeichnen pflegt.

Wie schon vorher erwähnt wurde, kann die Nitrierung der Palmitinsäure mit Salpetersäure nicht ausgeführt werden, ohne dass gleichzeitig eine Oxydation zu zweibasischen Säuren erfolgt. Das Gemisch dieser Säuren wurde gleichzeitig mit den Oxydationsprodukten, welche sich bei den Nitrierungsversuchen des Cetylalkohols ergeben hatten, untersucht.

Man trennt das Gemisch der Säuren am besten nach der von Arppe angegebenen Methode, nämlich, durch abwechselndes Ausziehen mit Wasser und Aether. Es sind die Säuren mit ungeradem Kohlenstoffgehalt durchweg leichter in Aether löslich, als die mit geradem Kohlenstoffgehalt.

Das Säuregemenge wurde fein zerrieben und dann mit Aether behandelt: Der grössere Teil geht dabei in Lösung. Der zurückbleibende besteht aus kleinen Körnern und hat den Schmelzpunkt 130° C. Bei weiterem Ausziehen desselben mit Aether und Umkristallisieren aus Wasser steigt der Schmelzpunkt bis 140° C., welcher Schmelzpunkt nun constant bleibt. Es ist diese Säure demnach reine Korksäure, sie wurde in kleinen Nadeln erhalten.

Das in Aether gelöste Produkt zeigt nach dem Verdunsten des Aethers einen Schmelzpunkt von 106° C.

Durch Ausziehen dieses Teils mit wenig kaltem Aether, erhält man nach Verdunsten des Aethers einen in Krusten kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 110° C. Nach nochmaligem Ausziehen mit Wasser erhält man ein Produkt, welches constant bei 114° C. schmilzt. Es ist dieser Teil also Pimelinsäure.

Der in Aether schwerer lösliche Teil zeigt zunächst einen Schmelzpunkt von 120°—123° C. Nach mehrmaligem Behandeln mit Aether und Wasser steigt der Schmelzpunkt aber auf 127° C. und das Produkt kristallisiert in kleinen Blättchen: es ist reine Sebacinsäure.

So konnten also durch Trennung des Gemisches als sich bei der Oxydation bildende Säuren: Korksäure, Pimelinsäure und Sebacinsäure constatiert werden. Es bestätigt dies die früheren Untersuchungen über die Oxydation anderer höherer Fettsäuren.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt für die mir in reichem Masse erwiesene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg, im Juli 1885.